

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Februar 2003 (06.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/010149 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 231/16, A01N 43/56

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07779

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juli 2002 (12.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 36 065.7 25. Juli 2001 (25.07.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ELBE, Hans-Ludwig [DE/DE]; Dasnöckel 59, 42329 Wuppertal (DE). RIECK, Heiko [DE/DE]; Gudrunstr. 4, 40764 Langenfeld (DE). DUNKEL, Ralf [DE/DE]; Krischer Str. 22, 40789 Monheim (DE). ZHU-OHLBACH, Qin [CN/DE]; Erftstr. 28, 40219 Düsseldorf (DE). MAULER-MACHNIK, Astrid [DE/DE]; Neuenkamper Weg 48, 42799 Leichlingen (DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Oberer Markenweg 85, 56566 Neuwied (DE). KUCK, Karl-Heinz [DE/DE]; Pastor-Löh-Str. 30 a, 40764 Langenfeld (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

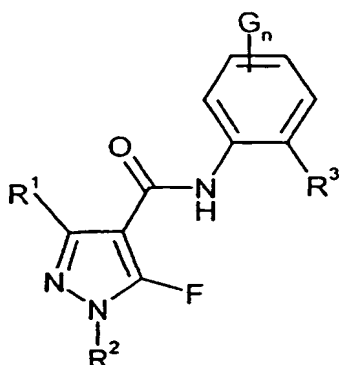
Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PYRAZOLYLCARBOXANILIDES AS FUNGICIDES

(54) Bezeichnung: PYRAZOLYLCARBOXANILIDE ALS FUNGIZIDE



(I)

(57) Abstract: Novel pyrazolylcarboxanilides of formula (I), where R¹, R², G, R³ and n have the meanings given in the description, several methods for production of said materials and uses thereof for treating undesirable microorganisms. The invention also relates to novel intermediates and production thereof.

(57) Zusammenfassung: Neue Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher R¹, R², G, R³ und n die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren zum Herstellen dieser Stoffe und deren Verwendung zum Bekämpfen von unerwünschten Mikroorganismen, sowie neue Zwischenprodukte und deren Herstellung.

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/010149 A1



Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

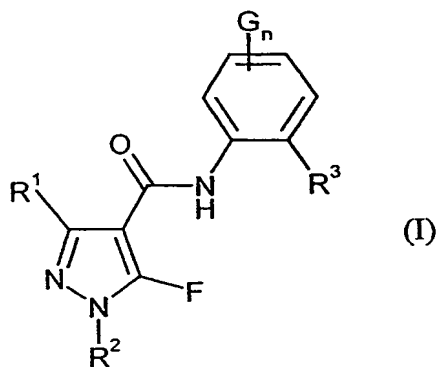
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

PYRAZOLYLKARBOXANILIDE ALS FUNGIZIDE

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pyrazolylcarboxanilide, mehrere Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

Es ist bereits bekannt, dass zahlreiche Carboxanilide fungizide Eigenschaften besitzen (vergleiche WO 93-11117, EP-A 0 545 099, EP-A 0 589 301, WO 99/09013, DE 198 40 322, EP-A 0 824 099, JP 63048269). So lassen sich 1,3-Dimethyl-5-fluorpyrazol-4-carbonsäure-(2-cyclohexyl)-anilid, 1,3-Dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure-(2-phenyl)-anilid und 1,3-Dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure-[2-(2-fluor-phenyl)]-anilid zur Bekämpfung von Pilzen einsetzen. Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Es wurden nun neue Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I)



gefunden, in welcher

R¹ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 5 Halogenatomen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 5 Halogenatomen oder Aminocarbonyl-C₁-C₄-alkyl steht,

R² für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio-C₁-C₄-alkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy-C₁-C₄-alkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

G für Halogen oder C₁-C₄-Alkyl steht,

G außerdem für C₅-C₆-Alkyl steht,

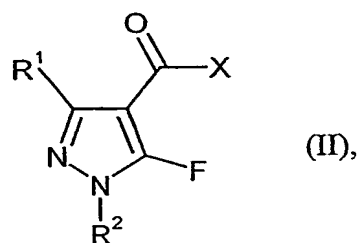
R³ für unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkyl oder für einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl oder C₂-C₂₀-Alkynyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann und

n für 0, 1 oder 2 steht.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls als Mischungen verschiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie z.B. E- und Z-, threo- und erythro-, sowie optischen Isomeren, gegebenenfalls aber auch von Tautomeren vorliegen. Es werden sowohl die E- als auch die Z-Isomeren, wie auch die threo- und erythro-, sowie die optischen Isomeren, beliebige Mischungen dieser Isomeren, sowie die möglichen tautomeren Formen beansprucht.

Weiterhin wurde gefunden, dass man Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) erhält, indem man

a) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)



in welcher

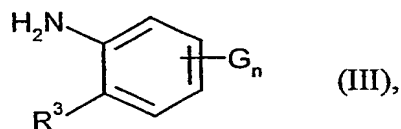
5

R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X für Halogen steht,

10

mit einem Anilinderivat der Formel (III)



in welcher

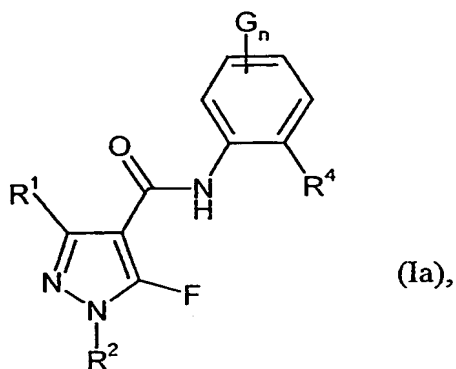
15

G, R³ und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder

20

b) Pyrazolylcarboxanilide der Formel (Ia)



in welcher

R¹, R², G und n die oben angegebenen Bedeutungen haben und

5

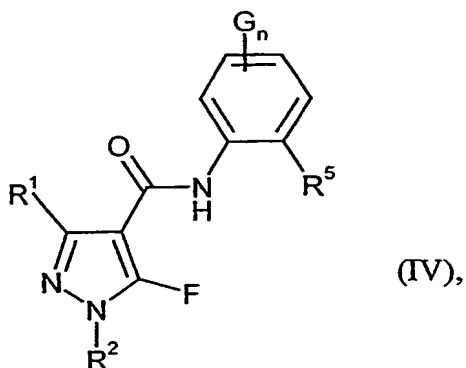
R⁴ für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl oder C₂-C₂₀-Alkynyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

10

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators hydriert, oder

15

c) Hydroxyalkylpyrazolylcarboxanilide der Formel (IV)



in welcher

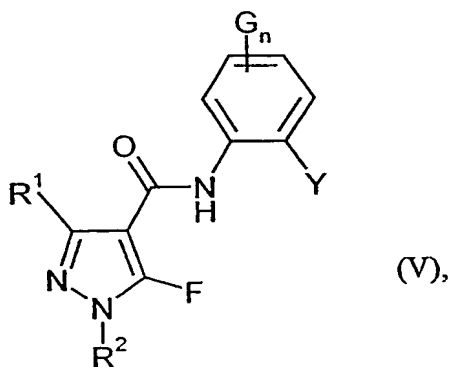
- 5 -

R^1 , R^2 , G und n die oben angegebenen Bedeutungen haben und

R^5 für gegebenenfalls zusätzlich einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_2 - C_{20} -Hydroxyalkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure dehydratisiert, oder

d) Halogenpyrazolylcarboxanilide der Formel (V)

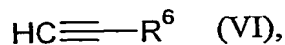


in welcher

R^1 , R^2 , G und n die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Y für Brom oder Iod steht,

mit einem Alkin der Formel (VI)

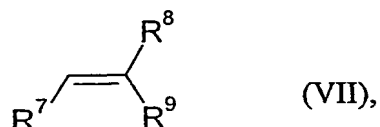


in welcher

R⁶ für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₈-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

5

oder einem Alken der Formel (VII)



in welcher

10

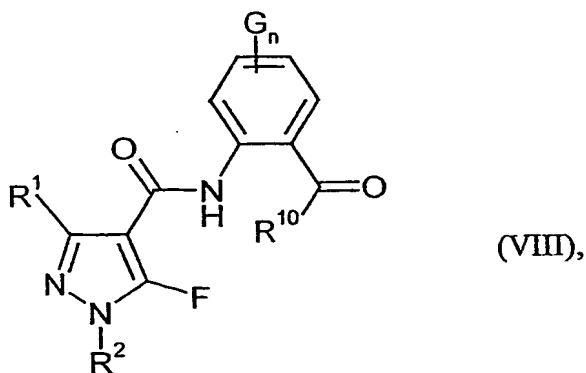
R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes Alkyl stehen, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des offenkettigen Molekülteils die Zahl 20 nicht übersteigt,

15

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren umgesetzt, oder

20

e) Ketone der Formel (VIII)



in welcher

R^1 , R^2 , G und n die oben angegebenen Bedeutungen haben und

5 R^{10} für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

10 mit einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (IX)



in welcher

15 R^{11} für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

20 P_x für eine Gruppierung $-P^+(C_6H_5)_3 Cl^-$, $-P^+(C_6H_5)_3 Br^-$, $-P^+(C_6H_5)_3 I^-$, $-P(=O)(OCH_3)_3$ oder $-P(=O)(OC_2H_5)_3$ steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

25 Schließlich wurde gefunden, dass die neuen Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) sehr gute mikrobizide Eigenschaften besitzen und zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz verwendbar sind.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) eine wesentlich bessere fungizide Wirksamkeit als die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten Wirkstoffe gleicher Wirkungsrichtung.

5 Die erfindungsgemäßen Pyrazolylcarboxanilide sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

10 R¹ für steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen oder Aminocarbonyl-C₁-C₄-alkyl.

15 R² steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio-C₁-C₄-alkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy-C₁-C₄-alkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen.

20

G steht bevorzugt für Halogen oder C₁-C₄-Alkyl.

G steht außerdem bevorzugt für C₅-C₆-Alkyl.

25 R³ steht bevorzugt für unsubstituiertes C₂-C₁₂-Alkyl oder für einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₂-Alkenyl oder C₂-C₁₂-Alkynyl, wobei
30 der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

n steht bevorzugt für 0, 1 oder 2.

R¹ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl oder Trifluorethyl.

5

R² steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl oder Trifluorethyl.

G steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor oder Methyl.

10

G steht außerdem besonders bevorzugt für Ethyl oder t-Butyl.

G steht außerdem besonders bevorzugt für 2,4-Dimethylbutyl.

15

R³ steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Cyclopropyl, Difluorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl, Octinyl, Noninyl oder Decinyl.

20

n steht auch besonders bevorzugt für 0, 1 oder 2.

25

Eine ganz besonders bevorzugte Gruppe sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

R¹ für Methyl steht und

30

R² für Methyl steht.

Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher
 R^3 für unsubstituiertes C_2-C_{20} -Alkyl (bevorzugt C_2-C_{12} -Alkyl, besonders bevorzugt C_2-C_6 -Alkyl) steht.

5 Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher
 n für 0 steht.

10 Hervorgehoben sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

R^1 für Methyl steht,

R^2 für Methyl steht,

15 R^3 für unsubstituiertes C_2-C_{20} -Alkyl (bevorzugt C_2-C_{12} -Alkyl, ganz besonders bevorzugt C_2-C_6 -Alkyl) steht,
 n für 0 steht.

20 Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

25 Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können. Mehrere Reste mit denselben Indizes wie beispielsweise n Reste G für $n > 1$, können gleich oder verschieden sein.

30 Durch Halogen substituierte Reste, wie z.B. Halogenalkyl, sind einfach oder mehrfach halogeniert. Bei mehrfacher Halogenierung können die Halogenatome gleich

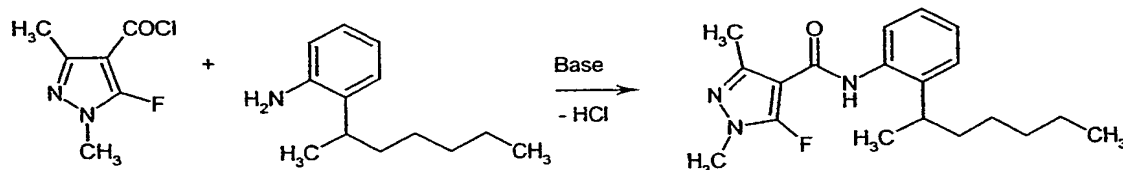
oder verschieden sein. Halogen steht dabei für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können jedoch auch untereinander, also zwischen den
5 jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

Die genannten Definitionen können untereinander in beliebiger Weise kombiniert
10 werden. Außerdem können auch einzelne Definitionen entfallen.

Verwendet man 5-Fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carbonyl-chlorid und 2-(1-Methylhexyl)anilin als Ausgangsstoffe, so kann das erfindungsgemäße Verfahren a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:

15



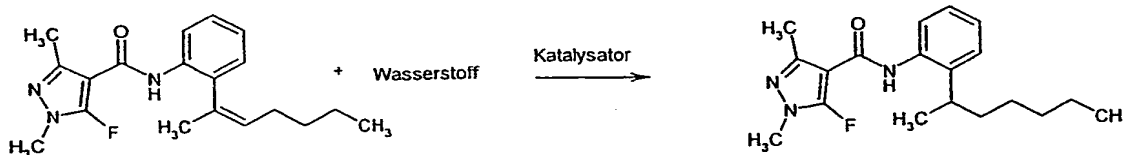
Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonsäure-Derivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In
20 dieser Formel (II) haben R¹ und R² bevorzugt bzw. besonderes bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als besonders bevorzugt für R¹ und R² angegeben wurden. X steht für Halogen, bevorzugt für Chlor.

Die Carbonsäure-Derivate der Formel (II) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. WO 93/11117, EP-A 0 545 099, EP-A 0 589 301
25 und EP-A 0 589 313).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) als Ausgangsstoffe weiterhin benötigten Aniline sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) haben G, R³ und n bevorzugt bzw. besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für G, R³ und n angegeben wurden.

Die Anilin-Derivate der Formel (III) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vergleiche z. B. Heterocycles (1989), 29(6), 1013-16; J. Med. Chem. (1996), 39(4), 892-903; Synthesis (1995), (6), 713-16; Synth. Commun. (1994), 24(2), 267-72; DE 2727416; Synthesis (1994), (2), 142-4; EP 0 824 099).

Verwendet man 5-Fluor-1,3-dimethyl-N-{2-[(1Z)-1-methyl-1-hexenyl]phenyl}-1H-pyrazol-4-carboxamid und Wasserstoff als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens b) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) als Ausgangsstoffe benötigten Pyrazolylcarboxanilide sind durch die Formel (Ia) allgemein definiert. In dieser Formel (Ia) haben R¹, R², G und n bevorzugt bzw. besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als besonders bevorzugt für R¹, R², G und n angegeben wurden.

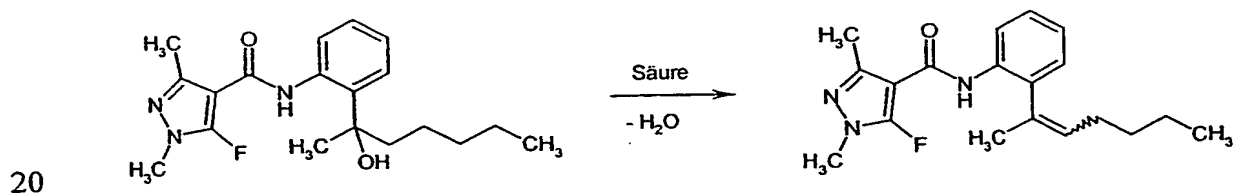
R⁴ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₂-Alkenyl oder C₂-C₁₂-Alkinyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits ge-

benenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

R⁴ steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Cyclopropyl, Difluorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl, Octinyl, Noninyl oder Decinyl.

Die Verbindungen der Formel (Ia) sind erfindungsgemäße Verbindungen und können nach Verfahren a), c), d) oder e) hergestellt werden.

Verwendet man 5-Fluor-N-[2-(1-hydroxy-1-methylhexyl)phenyl]-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid als Ausgangsstoff sowie eine Säure, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens c) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) als Ausgangsstoffe benötigten Hydroxyalkylpyrazolylcarboxanilide sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) haben R¹, R², G und n bevorzugt bzw. besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für R¹, R², G und n angegeben wurden.

R⁵ steht bevorzugt für gegebenenfalls zusätzlich einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Chlor, Fluor, Brom und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₂-Hydroxyalkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

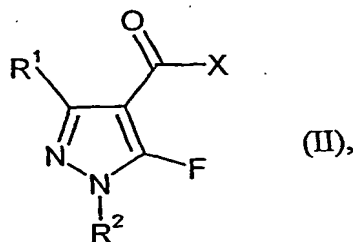
R⁵ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Cyclopropyl, Difluorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Hydroxybutyl, Hydroxypentyl, Hydroxyhexyl, Hydroxyheptyl, Hydroxyoctyl, Hydroxynonyl oder Hydroxydecyl.

Die Verbindungen der Formel (IV) sind noch nicht bekannt und als neue Verbindungen ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Es wurde auch gefunden, dass die Hydroxyalkylpyrazolylcarboxanilide der Formel (IV) sehr gute mikrobizide Eigenschaften besitzen und zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz eingesetzt werden können.

Die Hydroxyalkylpyrazolylcarboxanilide der Formel (IV) werden erhalten, indem man

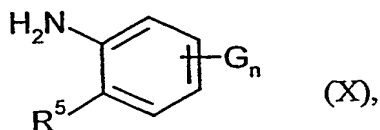
f) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)



in welcher

R^1 , R^2 und X die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit einem Hydroxyalkylanilinderivat der Formel (X)



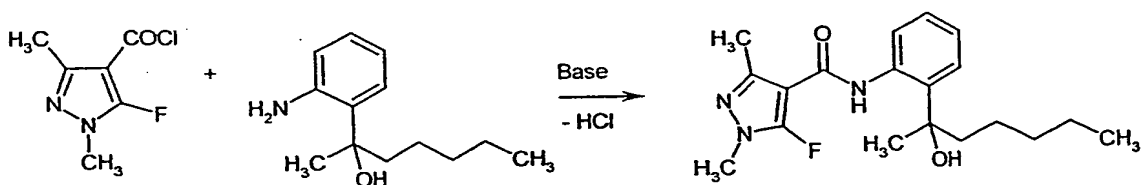
in welcher

R^3 , R^5 , G und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 gegebenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Verwendet man 5-Fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carbonyl-chlorid und 2-(2-Aminophenyl)-2-heptanol als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens f) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:

15



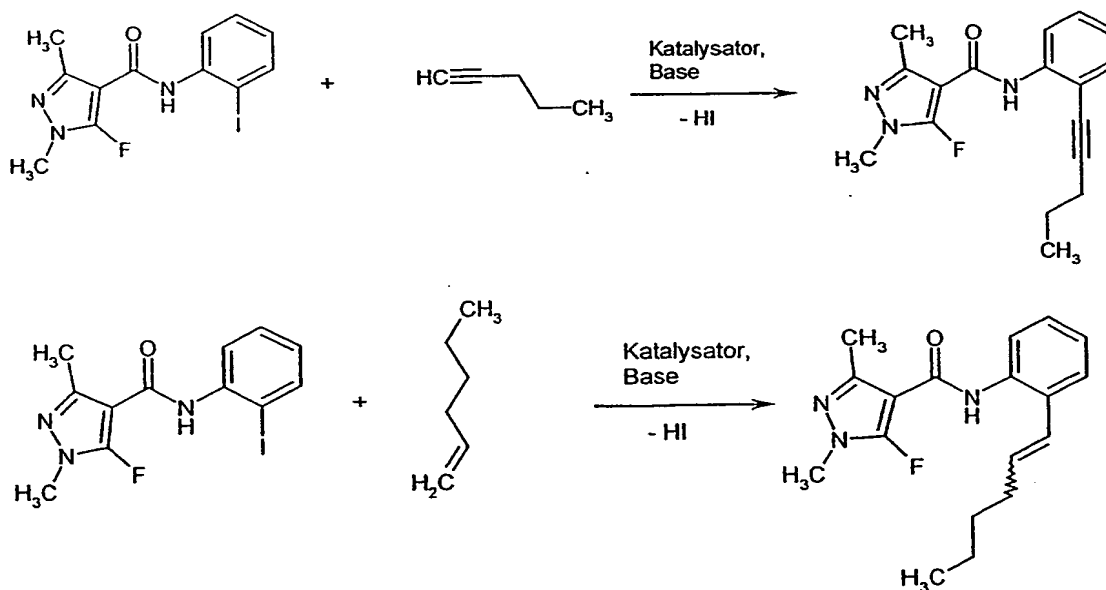
20 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens f) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonsäure-Derivate der Formel (II) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) beschrieben worden.

25 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens f) als Ausgangsstoffe weiterhin benötigten Hydroxyalkylanilinderivate sind durch die Formel (X) allgemein definiert. In dieser Formel (X) haben R^3 , R^5 , G und n bevorzugt bzw. beson-

ders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I) bzw. (IV) als bevorzugt bzw. als besonders bevorzugt für R^3 , R^5 , G und n angegeben wurden.

- 5 Die Hydroxyalkylanilinderivate der Formel (X) sind bekannt und/oder können nach bekannten Methoden erhalten werden (vgl. z.B. US 3,917,592 oder EP 0 824 099).

Verwendet man 5-Fluor-N-(2-iodphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid und 1-Pentin oder alternativ 1-Hexen als Ausgangsstoffe, sowie jeweils einen Katalysator und eine Base, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens d) durch die beiden folgenden Formelschemata veranschaulicht werden:



15

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenpyrazolylcarboxanilide sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) haben R^1 , R^2 , G und n bevorzugt bzw. besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. besonders

20

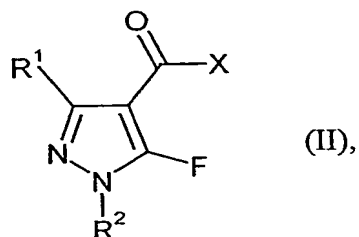
bevorzugt für R^1 , R^2 , G und n angegeben wurden. Y steht bevorzugt für Brom oder Iod.

Die Halogenpyrazolylcarboxanilide der Formel (V) sind noch nicht bekannt, sie sind
5 als neue Verbindungen ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Sie werden erhalten, indem man

g) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)

10

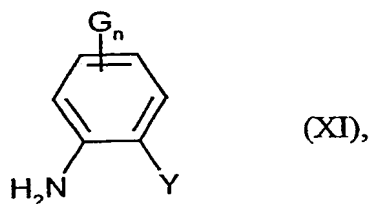


in welcher

R^1 , R^2 und X die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

mit einem Haloganilin der Formel (XI)



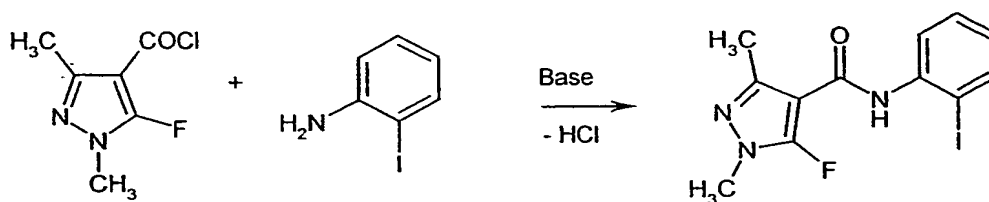
in welcher

20

G, n und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

- 5 Verwendet man 5-Fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carbonylchlorid und 2-Iodanilin als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens g) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



- 10 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens g) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonsäure-Derivate der Formel (II) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) beschrieben worden.
- 15 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens g) als Ausgangsstoffe weiterhin benötigten Halogenaniline sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. In dieser Formel (XI) haben G, n und Y bevorzugt bzw. besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I) bzw. (V) als bevorzugt bzw. besonders
- 20 bevorzugt für G, n und Y angegeben wurden.

Die Halogenaniline der Formel (XI) sind bekannte Syntheschemikalien.

- 25 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Alkine sind durch die Formel (VI) allgemein definiert.

R⁶ steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substitu-

iertes C₂-C₁₀-Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

5 R⁶ steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Cyclopropyl, Difluorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl.

10 Die Alkine der Formel (VI) sind bekannte Syntheschemikalien.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) weiterhin alternativ als Ausgangsstoffe benötigten Alkene sind durch die Formel (VII) allgemein definiert.

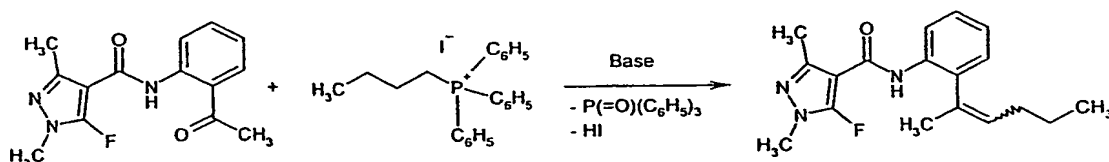
15 R⁷, R⁸ und R⁹ stehen unabhängig voneinander bevorzugt jeweils für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des
20 offenkettigen Molekülteils die Zahl 12 nicht übersteigt.

R⁷, R⁸ und R⁹ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt jeweils für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Cyclopropyl, Difluorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl
25 und/oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des offenkettigen Molekülteils die Zahl 12 nicht übersteigt.

30 Die Alkene der Formel (VII) sind bekannte Syntheschemikalien.

Verwendet man N-(2-Acetylphenyl)-5-fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid und Butyl(triphenyl)-phosphonium-iodid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens e) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:

5



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) als Ausgangsstoffe benötigten Ketone sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel (VIII) haben R¹, R², G und n bevorzugt bzw. besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für R¹, R², G und n angegeben wurden.

15 R¹⁰ steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₀-Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

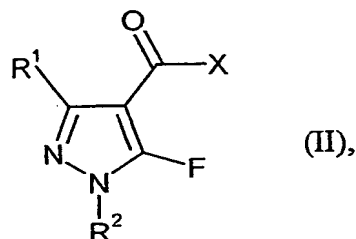
20 R¹⁰ steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Cyclopropyl, Difluorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl.

25

Die Ketone der Formel (VIII) sind noch nicht bekannt. Sie sind als neue chemische Verbindungen ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Sie werden erhalten, indem man

h) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)



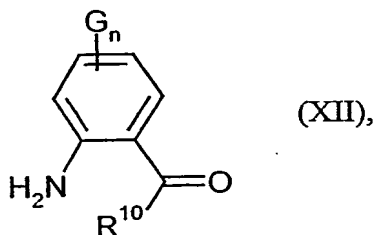
5

in welcher

R¹, R² und X die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

mit Ketoanilinen der Formel (XII)



in welcher

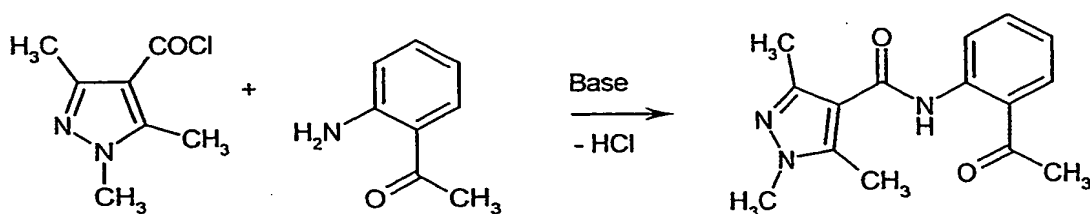
15

R¹⁰, G und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

20

Verwendet man 5-Fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carbonylchlorid und 1-(2-Aminophenyl)ethanon als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens h) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens h) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonsäure-Derivate der Formel (II) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) beschrieben worden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens h) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Ketoaniline sind durch die Formel (XII) allgemein definiert. In dieser Formel (XII) haben R¹⁰, G und n bevorzugt bzw. besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I) bzw. (VIII) als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für R¹⁰, G und n angegeben wurden.

Die Ketoaniline der Formel (XII) sind allgemein übliche Syntheschemikalien (vergleiche z. B. J. Am. Chem. Soc. 1978, 100(15), 4842-4857 oder US 4,032,573).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Phosphorverbindungen sind durch die Formel (IX) allgemein definiert.

R¹¹ steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Chlor, Fluor, Brom und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₀-Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

R¹¹ steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Cyclopropyl, Difluorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl.

Px steht bevorzugt für eine Gruppierung $-P^+(C_6H_5)_3 Cl^-$, $-P^+(C_6H_5)_3 Br^-$, $-P^+(C_6H_5)_3 I^-$, $-P(=O)(OCH_3)_3$ oder $-P(=O)(OC_2H_5)_3$.

Die Phosphorverbindungen der Formel (IX) sind bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (vergleiche z. B. Justus Liebigs Ann. Chem. 1953, 580, 44-57 oder Pure Appl. Chem. 1964, 9, 307-335).

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren a), f), g) und h) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Die erfindungsgemäßen Verfahren a), f), g) und h) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid,

Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylbenzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren a), f), g) und h) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 80°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro mol des Carbonsäure-Derivates der Formel (II) im allgemeinen 0,2 bis 5 mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 mol an Anilinderivat der Formel (III) ein.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens f) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (IV) setzt man pro mol des Carbonsäure-Derivates der Formel (II) im allgemeinen 0,2 bis 5 mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 mol an Hydroxyalkylanilinderivat der Formel (X) ein.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens g) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (V) setzt man pro mol des Carbonsäure-Derivates der Formel (II) im allgemeinen 0,2 bis 5 mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 mol an Halogenanilin der Formel (XI) ein.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens h) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (VIII) setzt man pro mol des Carbonsäure-Derivates der Formel (II) im allgemeinen 0,2 bis 5 mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 mol an Ketoanilin der Formel (XII) ein.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol oder Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether oder Diethylenglykolmonoethylether.

Das erfindungsgemäße Verfahren b) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Als solche kommen alle Katalysatoren infrage, die für Hydrierungen üblicherweise verwendet werden. Beispielhaft seien genannt: Raney-Nickel, Palladium oder Platin, gegebenenfalls auf einem Trägermaterial, wie beispielsweise Aktivkohle.

Die Hydrierung im erfindungsgemäßen Verfahren b) kann statt in Gegenwart von Wasserstoff in Kombination mit einem Katalysator auch in Anwesenheit von Triethylsilan durchgeführt werden.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 80°C.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Di-

chlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulf-oxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Das erfindungsgemäße Verfahren c) wird gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure durchgeführt. Als solche kommen alle anorganischen und organischen Protonen- wie auch Lewissäuren, sowie auch alle polymeren Säuren infrage. Hierzu gehören beispielsweise Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure, Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Bortrifluorid (auch als Etherat), Bortribromid, Aluminiumtrichlorid, Titan-tetrachlorid, Tetrabutylorthotitanat, Zinkchlorid, Eisen-III-chlorid, Antimonpentachlorid, saure Ionenaustauscher, saure Tonerden und saures Kieselgel.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 80°C.

Die erfindungsgemäßen Verfahren c) und b) können auch in einer Tandemreaktion („Eintopf-Reaktion“) durchgeführt werden. Dazu wird eine Verbindung der Formel (IV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (geeignete Lösungsmittel wie für Verfahren c)), gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure (geeignete Säuren wie für Verfahren c)) und in Anwesenheit von Triethylsilan umgesetzt.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Das erfindungsgemäße Verfahren d) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Das erfindungsgemäße Verfahren d) wird in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren durchgeführt.

Dazu eignen sich besonders Palladiumsalze oder -komplexe. Hierzu kommen vorzugsweise Palladiumchlorid, Palladiumacetat, Tetrakis-(triphenylphosphin)-Palladium oder Bis-(triphenylphosphin)-Palladiumdichlorid infrage. Es kann auch ein Palladiumkomplex in der Reaktionsmischung erzeugt werden, wenn man ein Palladiumsalz und ein Komplexligand getrennt zur Reaktion zugibt.

Als Liganden kommen vorzugsweise Organophosphorverbindungen infrage. Beispielshaft seien genannt: Triphenylphosphin, tri-o-Tolylphosphin, 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl, Dicyclohexylphosphinbiphenyl, 1,4-Bis(diphenylphos-

phino)butan, Bisdiphenylphosphinoferrocen, Di(tert.-butylphosphino)biphenyl, Di-(cyclohexylphosphino)biphenyl, 2-Dicyclohexylphosphino-2'-N,N-dimethylamino-biphenyl, Tricyclohexylphosphin, Tri-tert.-butylphosphin. Es kann aber auch auf Liganden verzichtet werden.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren d) wird ferner gegebenenfalls in Gegenwart eines weiteren Metallsalzes, wie Kupfersalzen, beispielsweise Kupfer-(I)-iodid durchgeführt.

10

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 50°C bis 150°C.

15

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro mol des Halogenpyrazolylcarboxanilids der Formel (V) im allgemeinen 1 bis 5 mol, vorzugsweise 1 bis 2 mol an Alkin der Formel (VI) oder Alken der Formel (VII) ein.

20

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise

25

Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid,

30

N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethyl-

sulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren e) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen starken Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate oder Alkalimetall-Kohlenwasserstoffverbindungen, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natrium-
10 amid, Lithiumdiisopropylamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Methyllithium, Phenyllithium oder Butyllithium.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet
15 man bei Temperaturen von -80°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von -30°C bis 80°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro mol des Ketons der Formel (VIII) im allgemeinen
20 1 bis 5 mol, vorzugsweise 1 bis 2 mol an Phosphorverbindung der Formel (IX) ein.

Alle erfindungsgemäßen Verfahren werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck -
25 im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - zu arbeiten.

Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

- 5 Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

- 10 Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

- Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas campestris pv. oryzae;
Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. lachrymans;
Erwinia-Arten, wie beispielsweise Erwinia amylovora;
15 Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;
Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;
Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise Pseudoperonospora humuli oder Pseudoperonospora cubensis;
Plasmopara-Arten, wie beispielsweise Plasmopara viticola;
20 Bremia-Arten, wie beispielsweise Bremia lactucae;
Peronospora-Arten, wie beispielsweise Peronospora pisi oder P. brassicae;
Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;
Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;
Podospaera-Arten, wie beispielsweise Podospaera leucotricha;
25 Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;
Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres oder P. graminea
(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus
(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
30 Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;
Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;

- Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;
Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;
Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;
Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;
5 Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;
Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;
Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;
Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;
Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;
10 Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;
Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;
Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercospora herpotrichoides*.
Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine starke stärkende Wirkung in
Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeigener Abwehrkräfte
15 gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.

Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden
Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das
Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, dass die behandelten Pflanzen bei
20 nachfolgender Inokulation mit unerwünschten Mikroorganismen weitgehende
Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene
Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also
25 eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der
Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der
Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im allgemeinen
von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit
den Wirkstoffen.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

5 Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie beispielsweise gegen Pyrenophora-Arten, von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen Alternaria - oder Podosphaera-Arten, einsetzen.

10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

15 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

20 Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden
25 erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und
30 Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzen-

teilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

5 Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

10 Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

15 Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von 20 Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, 25 Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und 30 Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe

gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

5

Alternaria, wie *Alternaria tenuis*,
Aspergillus, wie *Aspergillus niger*,
Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,
Coniophora, wie *Coniophora puetana*,

10

Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,
Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,
Polyporus, wie *Polyporus versicolor*,
Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,
Sclerophoma, wie *Sclerophoma pityophila*,

15

Trichoderma, wie *Trichoderma viride*,
Escherichia, wie *Escherichia coli*,
Pseudomonas, wie *Pseudomonas aeruginosa*,
Staphylococcus, wie *Staphylococcus aureus*.

20

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

25

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streck-

30

mittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie

Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diato-meenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminium-oxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-ester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylaryl-polyglycoether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-

farbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent
5 Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen
auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden
oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern
10 oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei syner-
gistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit
der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:
15

Fungizide:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol,
Azoxystrobin,
20 Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos,
Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blastocidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,
Calciumpolysulfid, Carpropamid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim,
Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol,
Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb,
25 Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,
Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran,
Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol,
Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrrithione, Ditalimfos, Dithianon,
Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,
30 Edifenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,

- Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenhexamid, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox, Guazatin, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Iprovalicarb, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione, Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipirim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin, Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur, Quinconazol, Quintozen (PCNB), Quinoxifen, Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Spiroxamine, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Uniconazol, Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol, Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

Dagger G, OK-8705, OK-8801,

α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor- β -propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy- α -methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

5 α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

(5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,

(E)- α -(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,

1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,

10 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,

1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,

1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,

1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,

1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,

15 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,

1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,

2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,

2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,

2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,

20 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,

2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,

2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,

2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl- β -D-glycopyranosyl)- α -D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,

25 2-Aminobutan, 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,

2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,

2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyantomethyl)-acetamid,

2-Phenylphenol(OPP),

3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,

30 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,

- 3-(1,1-Dimethylpropyl)-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
5 8-Hydroxychinolinsulfat,
9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-
10 hydrochlorid,
Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
Kaliumhydrogencarbonat,
Methantetrathiol-Natriumsalz,
Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
15 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
20 N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropanocarboxamid,
N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
25 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,
O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,
O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,
S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,
30 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,
4-[(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-fluorphenyl)-acryloyl]-morpholin

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam,
5 Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb,
10 Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin,
Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,
Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis,
Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb,
Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin,
15 Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin,
Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,
Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloetho-
carb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos,
Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Resmethrin,
20 Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos,
Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin,
Cyromazine,
Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon,
Dichlorvos, Dicofol, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan,
25 Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,
Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopffthora spp., Esfenvalerate,
Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,
Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim,
Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate,
30 Fipronil, Fluazuron, Flubrocycythrinate, Flucyclohexuron, Flucythrinate, Flufenoxuron,
Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfen-

- prox, Furathiocarb,
Granuloseviren
Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,
Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,
5 Kernpolyederviren
Lambda-cyhalothrin, Lufenuron
Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae,
Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl,
Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin,
10 Milbemycin, Monocrotophos,
Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron
Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M
Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat,
Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A,
15 Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Prothoat,
Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimi-
difen, Pyriproxyfen,
Quinalphos, Ribavirin,
Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos,
20 Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron,
Tefluthrin, Temephos, Temvinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Theta-
cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam
hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin,
Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon,
25 Triflumuron, Trimethacarb,
Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii
YI 5302, Zeta-cypermethrin, Zolaprofos
(1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanlyli-
den)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat
30 (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat

- 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin
- 2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol
- 2-(Acetlyoxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion
- 5 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
- 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
- 3-Methylphenyl-propylcarbamate
- 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol
- 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-
- 10 3(2H)-pyridazinon
- 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon
- 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon
- Bacillus thuringiensis strain EG-2348
- 15 Benzoessäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid
- Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester
- [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid
- Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd
- 20 Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamate
- N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin
- N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid
- N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N''-nitro-guanidin
- 25 N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid
- N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid
- O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat
- N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid
- 3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyloxy)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)-
- 30 propoxy]-benzol

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

5 Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphasische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie *Candida albicans*, *Candida glabrata*) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie *Aspergillus niger* und *Aspergillus fumigatus*, Trichophyton-Spezies wie *Trichophyton mentagrophytes*, Microsporon-Spezies wie *Microsporon canis* und *audouinii*. Die
10 Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren mykologischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus be-
15 reiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoff-
20 zubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwand-
mengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden.
25 Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Auf-
30 wandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile
5 behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

10 Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken
15 gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So
20 sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte,
25 Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

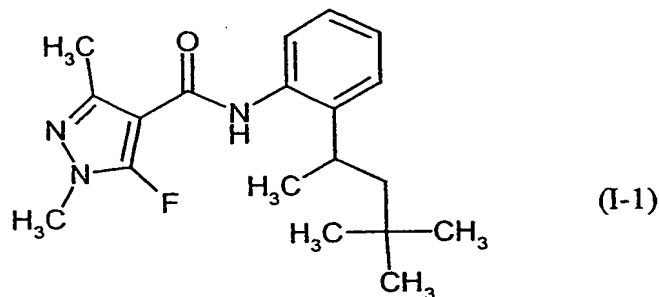
30 Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die

gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handels-

- bezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucoton® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").
- Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Herstellungsbeispiele

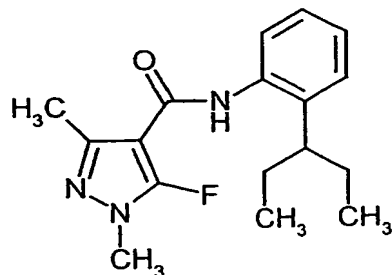
Beispiel 1



Verfahren (a):

Eine Mischung aus 382,6 mg (2 mmol) 2-(1,3,3-Trimethylbutyl)anilin, 353,2 mg (2 mmol) 5-Fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carbonsäurechlorid und 276,4 mg (2 mmol) Kaliumcarbonat in 25 ml Acetonitril wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird 30 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung zugegeben und mit 30 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit Cylohexan/Essigsäureethylester (beginnend mit reinem Cyclohexan und zuletzt mit 80 % Essigsäureethylester) an Kieselgel chromatographiert.

Man erhält 280 mg (42 % der Theorie) 5-Fluor-1,3-dimethyl-N-[2-(1,3,3-trimethylbutyl)phenyl]-1H-pyrazol-4-carboxamid vom Schmelzpunkt 78 – 80°C.

Beispiel 2

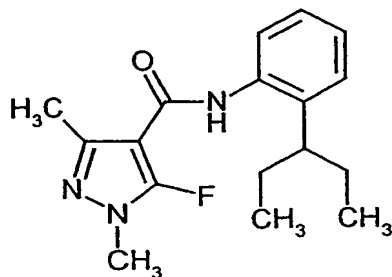
(I-2)

5 Verfahren (b)

540 mg (1,792 mmol) N-[2-(1-Ethenyl-propyl)-phenyl]-5-fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (I-24) werden in 50 mL Methanol in Anwesenheit von 500 mg 5% Pd/C bei 80°C für 5 Stunden unter Wasserstoff-Druck von 100 bar hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert, der Filtrerrückstand mit 2 x 50 mL Methanol gewaschen und die Mutterlauge unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester 4:1 an Kieselgel chromatographiert.

Man erhält 150 mg (30% der Theorie) N-[2-(1-Ethyl-propyl)-phenyl]-5-fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid als fahlgelbe Kristalle.

HPLC: logP = 3,01

Beispiel 3

(I-2)

5 Verfahren (c) und (b) als Tandemreaktion

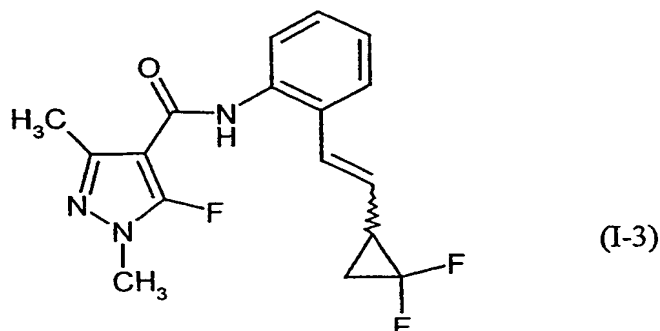
450 mg (1,41 mmol) N-[2-(1-Ethyl-1-hydroxy-propyl)-phenyl]-5-fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid (IV-1) werden in 10 mL Dichlormethan unter Zugabe von 1,6g (14,1 mmol) Trifluoressigsäure und 0,16 g (1,41 mmol) Triethylsilan bei Raumtemperatur für 1 Stunde gerührt. Die Reaktionslösung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung auf pH 7 gebracht und die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester 4:1 an Kieselgel chromatographiert.

15

Man erhält 120 mg (20% der Theorie) N-[2-(1-Ethyl-propyl)-phenyl]-5-fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid als fahlgelbe Kristalle.

HPLC: logP = 3,01

20

Beispiel 4

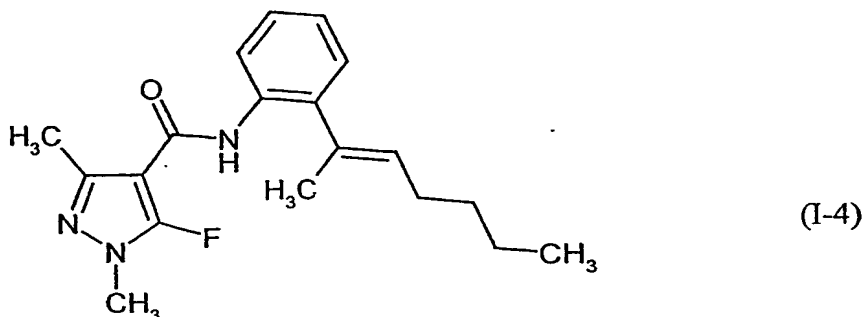
5 Verfahren (d)

0,718 g (2 mmol) des Iodanilids 5-Fluor-N-(2-iodphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, 0,25 g (2,5 mmol) 1,1-Difluor-2-vinylcyclopropan und 0,33 ml (2,4 mmol) Triethylamin werden in 4 ml Dimethylformamid gelöst, anschließend
10 wird 5 Minuten lang Argon durch die Reaktionslösung geleitet. Nun werden noch 20 mg (0,09 mmol) Palladiumacetat zugegeben und für 16 Stunden bei 100°C im luftdicht verschlossenen Gefäß gerührt. Nach Ende der Reaktion wird die Mischung auf eine Silicakartusche gegeben und mit Essigsäureethylester eluiert. Das Eluat wird mit Aktivkohle versetzt, filtriert und bei vermindertem Druck eingengt. Der
15 Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigester (3:1 bis 1:1) an Kieselgel chromatographiert.

Man erhält 154 mg (23 % der Theorie) N-{2-[2-(2,2-Difluorcyclopropyl)ethenyl]phenyl}-5-fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid.

20

HPLC: logP = 2,59

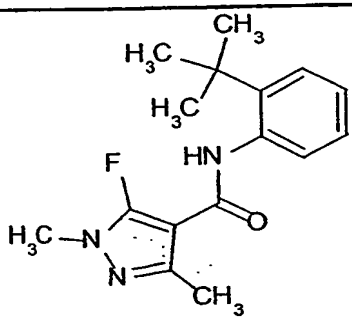
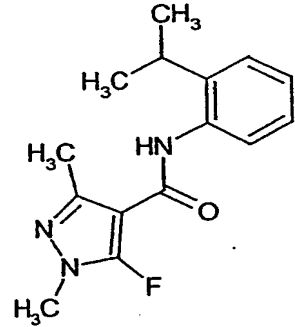
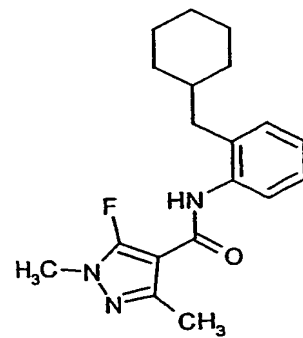
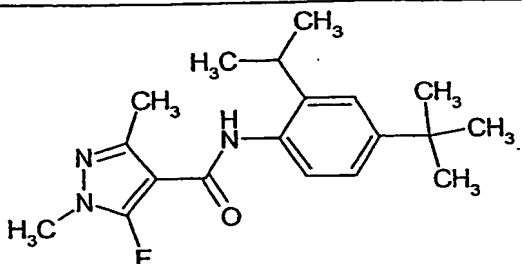
Beispiel 5**5 Verfahren (e):**

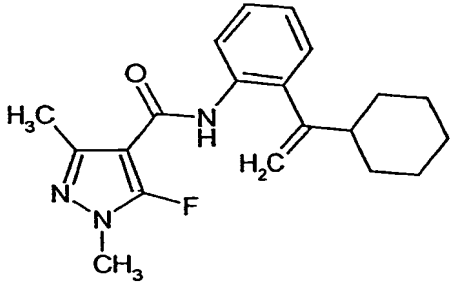
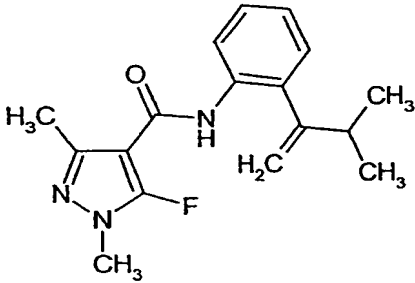
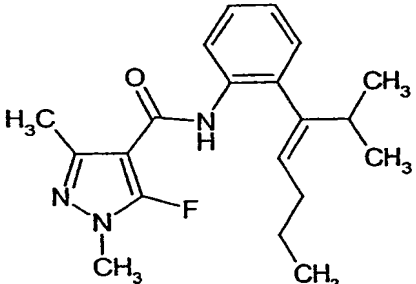
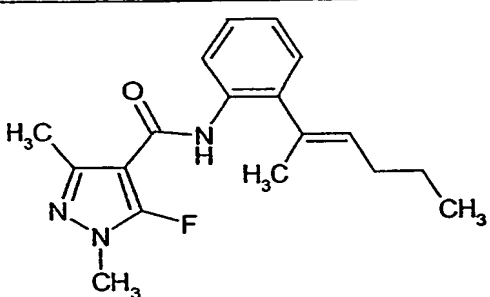
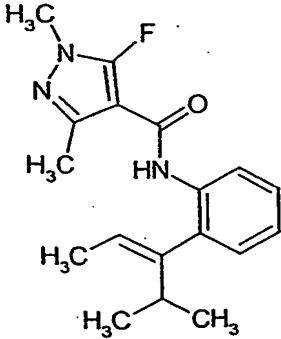
227 mg (0,55 mmol) n-Butyl-triphenylphosphoniumbromid werden in 2 ml Tetrahydrofuran suspendiert, bei -30°C mit 0,34 ml (0,55 mmol) einer n-BuLi-Lösung in Hexan versetzt und 20 min bei dieser Temperatur gerührt. Nun wird eine Suspension
10 von 138 mg (0,5 mmol) N-(2-Acetylphenyl)-5-fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid in 2 ml Tetrahydrofuran zugegeben und ohne weitere Kühlung für 16 Stunden gerührt. Es werden 3 ml Wasser zugegeben und 3 Mal mit jeweils 20 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand
15 wird mit Cyclohexan/Essigester (5:1 bis 1:1) an Kieselgel chromatographiert.

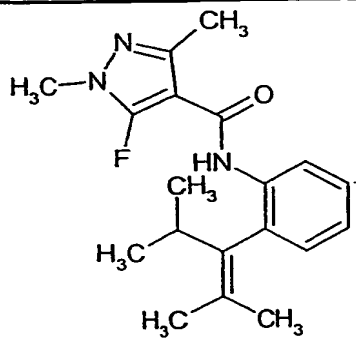
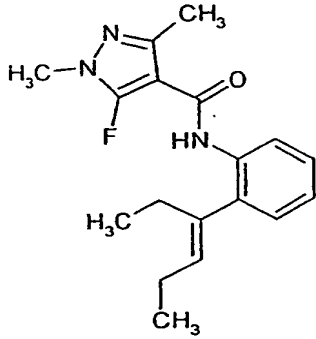
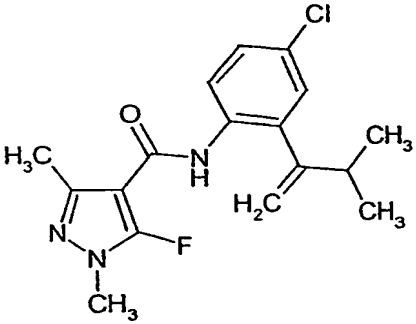
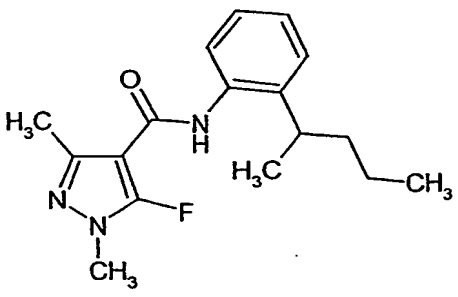
Man erhält 17 mg (10 % der Theorie) 5-Fluor-1,3-dimethyl-N-[2-(1-methyl-1-hexenyl)phenyl]-1H-pyrazol-4-carboxamid.

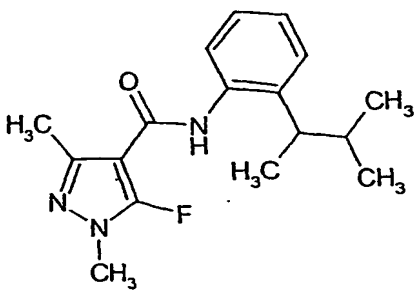
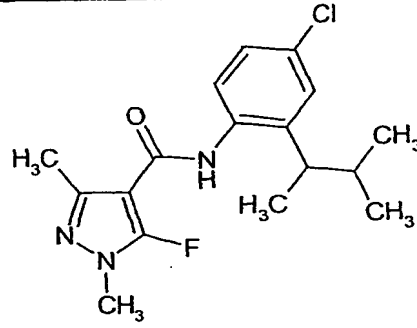
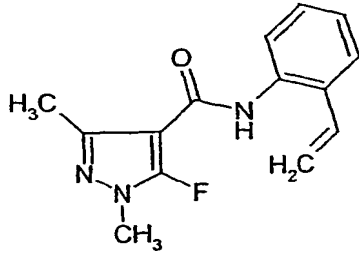
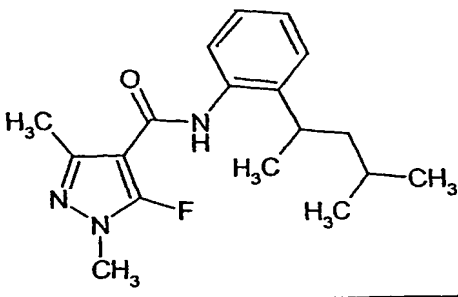
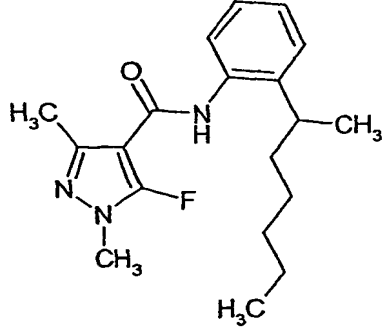
20 HPLC: $\log P = 4,36$

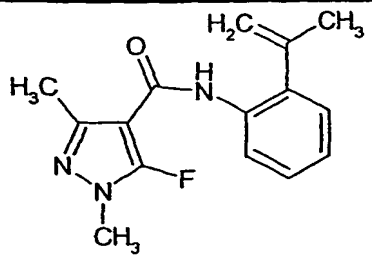
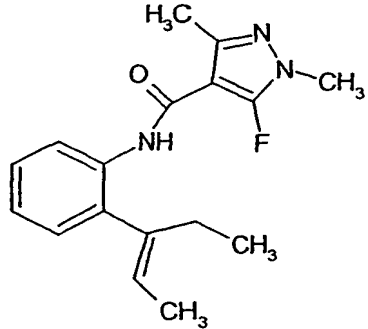
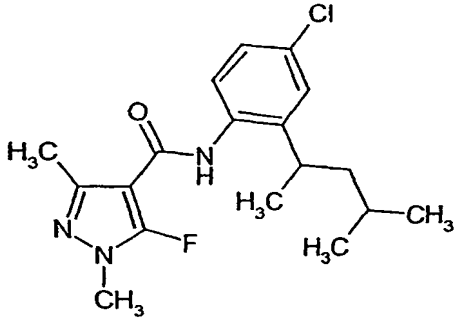
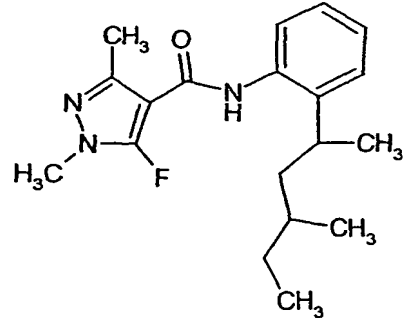
Analog den Beispielen 1 bis 5, sowie entsprechend den Angaben in den allgemeinen Verfahrensbeschreibungen, werden die in der nachstehenden Tabelle 1 genannten Verbindungen der Formel (I) erhalten.

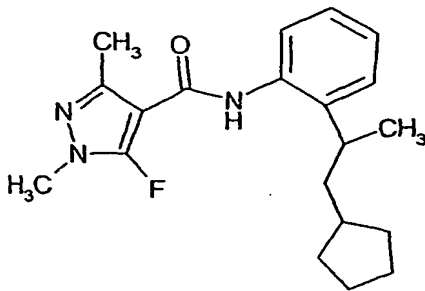
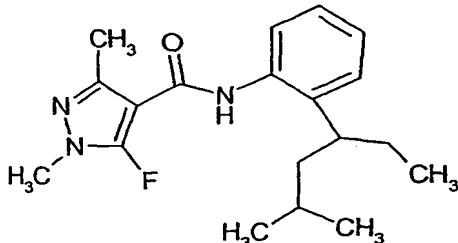
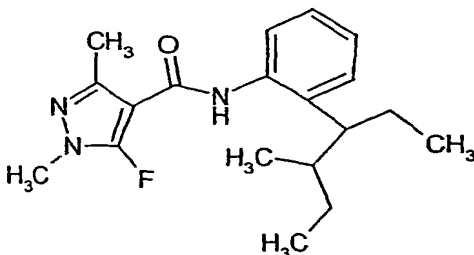
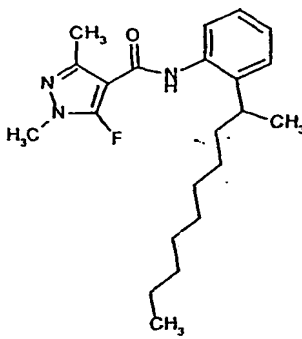
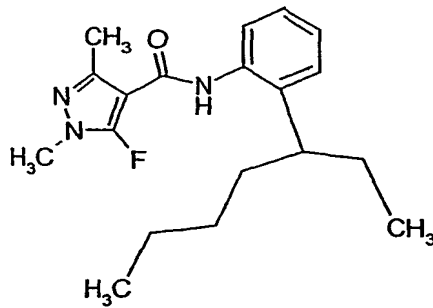
Bsp.Nr.	Verbindung	logP	Fp. (°C)
I-5			
I-6			114
I-7			92-94
I-8			

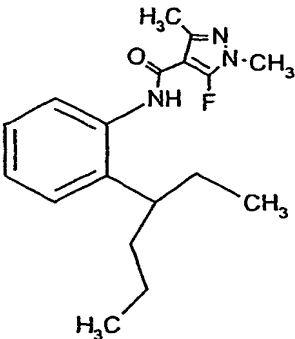
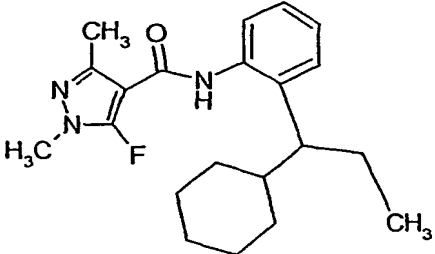
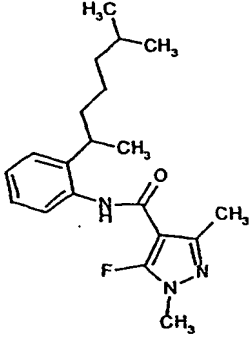
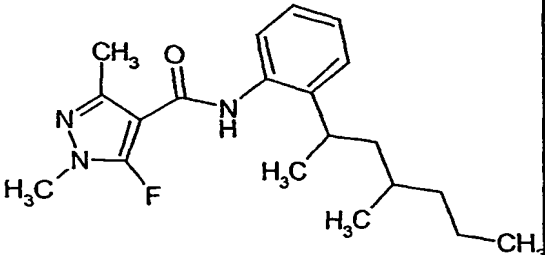
Bsp.Nr.	Verbindung	logP	Fp. (°C)
I-9		4,36	132-134
I-10		3,37	109-111
I-11			
I-12			97
I-13			143

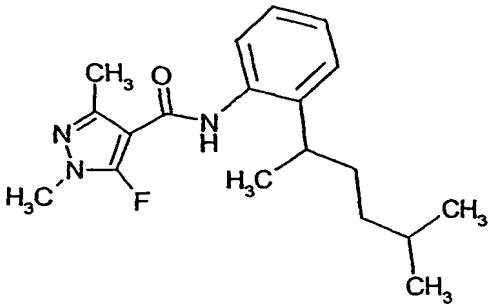
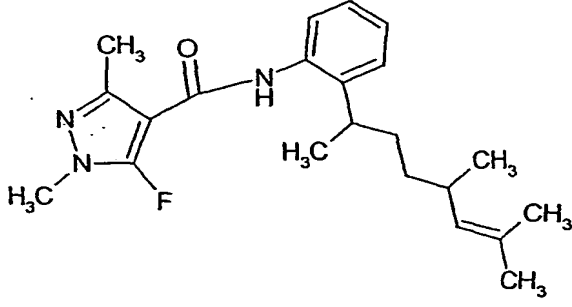
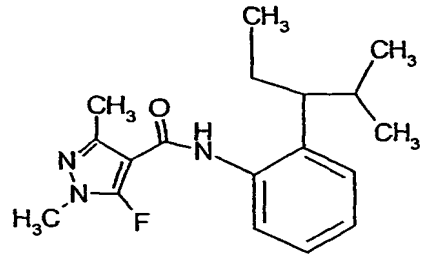
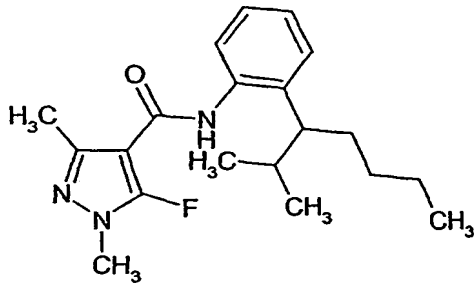
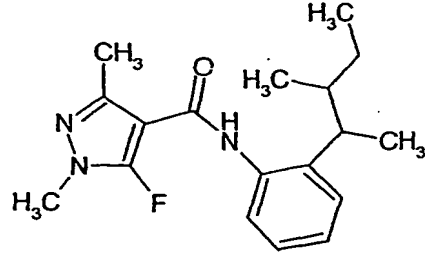
Bsp.Nr.	Verbindung	logP	Fp. (°C)
I-14			151
I-15			
I-16		4,11	155-157
I-17		3,01	84-87

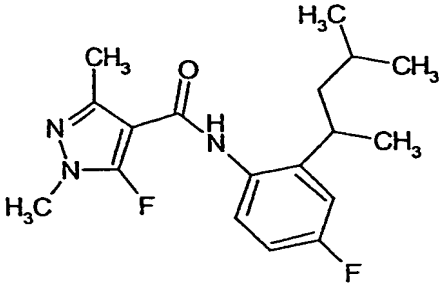
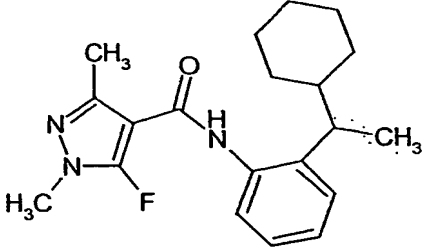
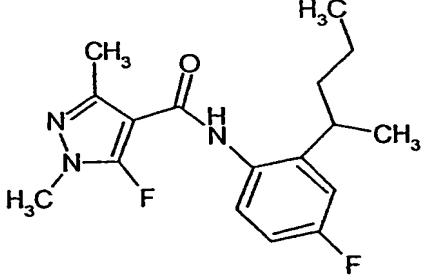
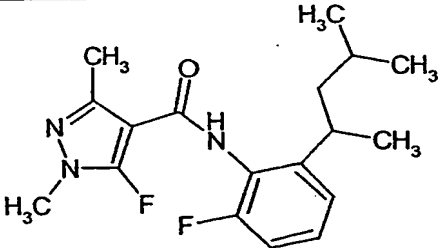
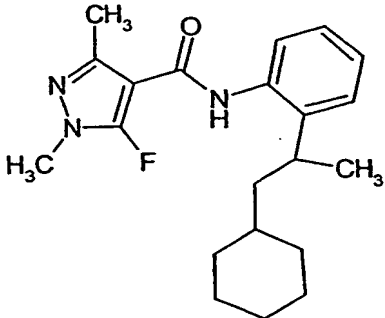
Bsp.Nr.	Verbindung	logP	Fp. (°C)
I-18		2,92	85
I-19		3,43	123-124
I-20		1,92	
I-21		3,26	
I-22		3,83	

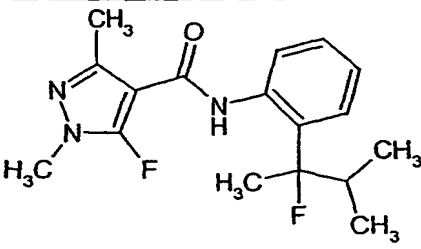
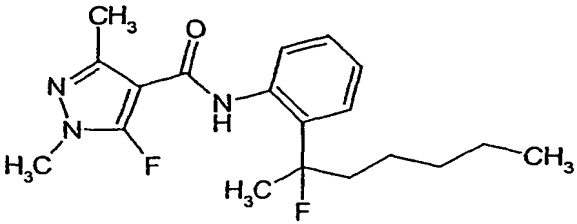
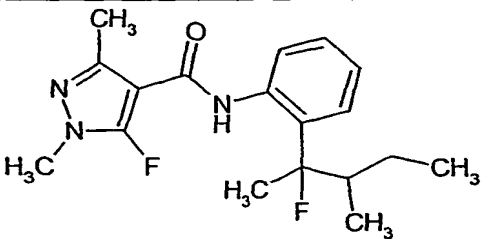
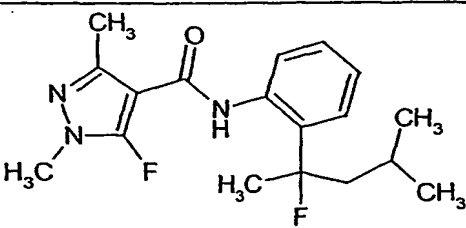
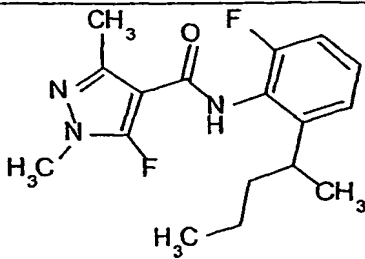
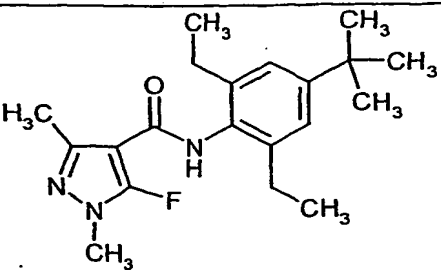
Bsp.Nr.	Verbindung	logP	Fp. (°C)
I-23		2,57	
I-24		3,45	
I-25		3,82	111-13
I-26		3,67	

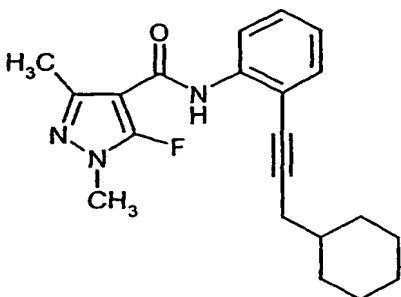
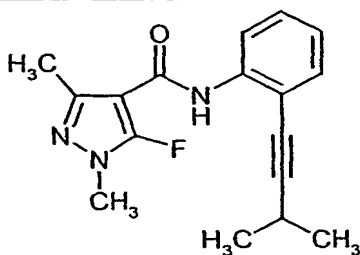
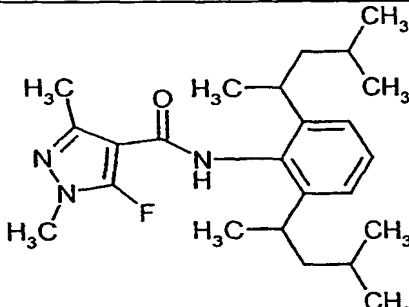
Bsp.Nr.	Verbindung	logP	Fp. (°C)
I-27		3,82	
I-28		3,73	
I-29		3,74	
I-30		5,29	
I-31		3,85	

Bsp.Nr.	Verbindung	logP	Fp. (°C)
I-32		3,42	
I-33		4,34	
I-34		4,22	
I-35		4,11	

Bsp.Nr.	Verbindung	logP	Fp. (°C)
I-36		3,76	
I-37		4,49	
I-38		3,37	
I-39		4,24	
I-40		3,28	

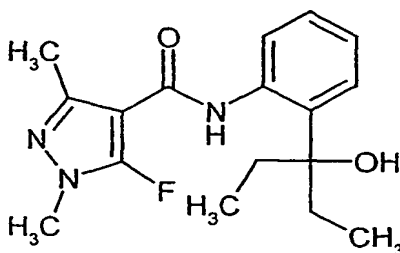
Bsp.Nr.	Verbindung	logP	Fp. (°C)
I-41		3,32	
I-42		3,82	
I-43		3,05	
I-44		3,16	
I-45		4,2	

Bsp.Nr.	Verbindung	logP	Fp. (°C)
I-46		3,09	
I-47		4,01	
I-48		3,44	
I-49		3,47	
I-50		2,86	
I-51			

Bsp.Nr.	Verbindung	logP	Fp. (°C)
I-52		5,08	
I-53		3,59	
I-54		4,90	

Herstellung der Zwischenprodukte

Beispiel (IV-1)



5

Verfahren (f):

10

358,5 mg (2 mmol) 3-(2-Aminophenyl)-3-pentanol und 353,2 mg (2 mmol) 5-Fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carbonsäurechlorid werden mit 276,4 mg (2 mmol) Kaliumcarbonat in 15 ml Acetonitril bei Raumtemperatur für 16 Stunden gerührt. Nach Zugabe von 30 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung wird mit 30 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 30 ml konzentrierter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wird mit Cylo-

15

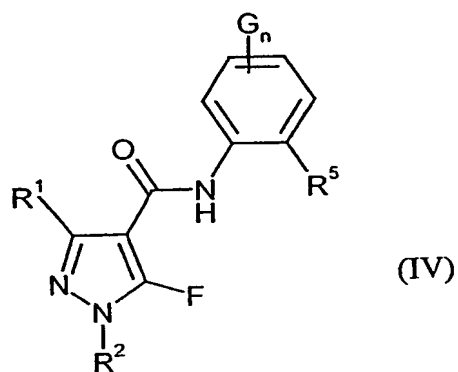
hexan/Essigsäureethylester (beginnend mit reinem Cyclohexan und zuletzt mit 80 % Essigsäureethylester) an Kieselgel chromatographiert.

20

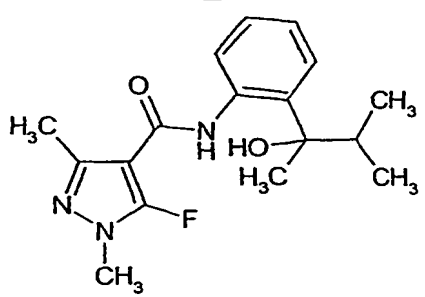
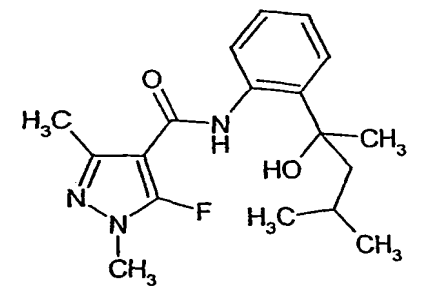
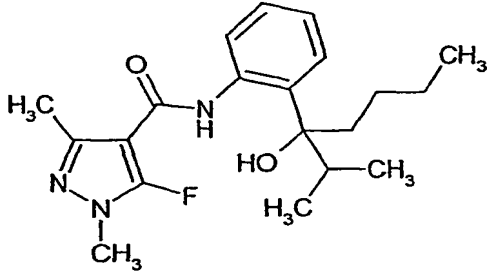
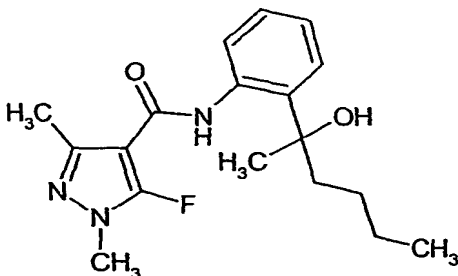
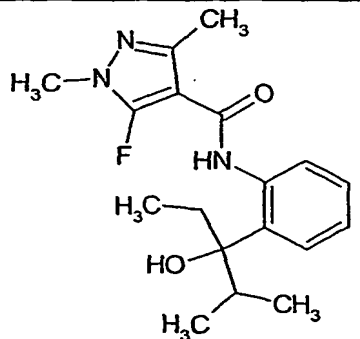
HPLC: logP = 2,47

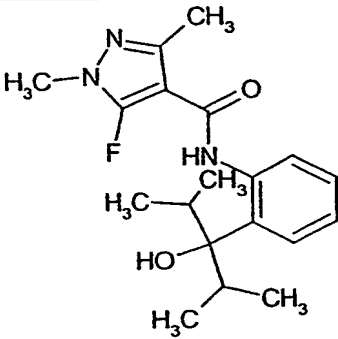
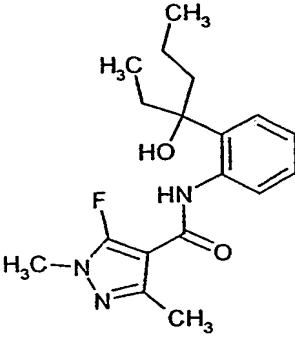
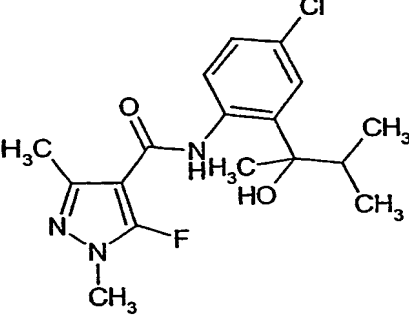
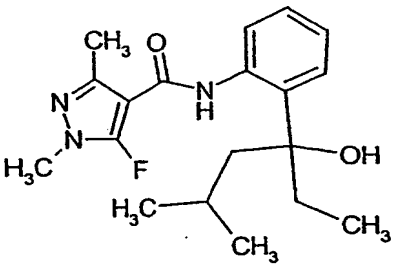
25

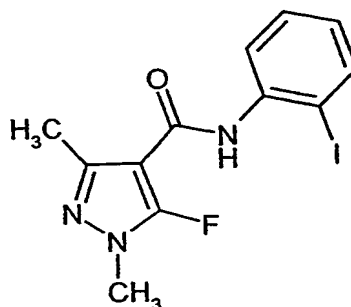
Analog Beispiel (IV-1) sowie entsprechend den Angaben in den allgemeinen Verfahrensbeschreibungen, werden die in der nachstehenden Tabelle 2 genannten Verbindungen der Formel (IV) erhalten.



Bsp.Nr.	Verbindung	logP	Fp. (°C)
IV-2		2,4	158
IV-3		3,13	
IV-4		3,1	227

Bsp.Nr.	Verbindung	logP	Fp. (°C)
IV-5		2,41	162-164
IV-6		2,68	150-152
IV-7			173
IV-8			161
IV-9			165

Bsp.Nr.	Verbindung	logP	Fp. (°C)
IV-10			181
IV-11			167
IV-12		2,99	
IV-13		3,11	

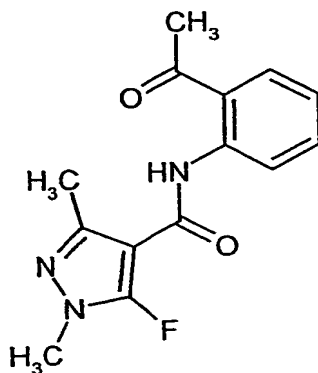
Beispiel (V-1)

5 Verfahren (g):

Eine Mischung von 5,86 g (42 mmol) Kaliumcarbonat und 6,2 g (28,3 mmol) 2-Iodanilin in 100 ml Acetonitril wird 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Hierzu wird eine Lösung aus 5 g (28,3 mmol) 5-Fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carbonylchlorid in 10 ml Acetonitril langsam zugegeben und für 16 Stunden unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionsmischung wird unter vermindertem Druck eingeeengt und mit 200 ml Essigsäureethylester und 100 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase 3 Mal mit 200 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird in 50 ml Ether verrührt.

Man erhält 4,78 g (47 % der Theorie) 5-Fluor-N-(2-iodphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid.

20 HPLC: logP = 2,44

Beispiel (VIII-1)**5 Verfahren (h):**

Zu einer Mischung von 10,4 g (76 mmol) Kaliumcarbonat und 5,1 g (38 mmol) 2-Aminoacetophenon in 40 ml Acetonitril wird eine Lösung aus 8 g (45 mmol) 5-Fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carbonyl chlorid in 30 ml Acetonitril langsam
10 zugegeben und für 16 Stunden bei 80°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird unter vermindertem Druck eingengt und mit 200 ml Essigsäureethylester und 70 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase 3 mal mit 200 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck eingengt.
15 Der Rückstand wird über Kieselgelkartusche mit Dichlormethan filtriert, das Filtrat bei vermindertem Druck eingengt und das Rohprodukt mit Diisopropylether verrühren.

Man erhält 2,5 g (24 % der Theorie) N-(2-Acetylphenyl)-5-fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid.
20

HPLC: logP = 2,15

Die Bestimmung der in den voranstehenden Tabellen und Herstellungsbeispielen angegebenen logP-Werte erfolgt gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

5

Die Bestimmung erfolgt im sauren Bereich bei pH 2.3 mit 0,1 % wässriger Phosphorsäure und Acetonitril als Eluenten; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 90 % Acetonitril.

10

Die Eichung erfolgt mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren logP-Werte bekannt sind (Bestimmung der logP-Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

15

Die lambda-max-Werte wurden an Hand der UV-Spektren von 200 nm bis 400 nm in den Maxima der chromatographischen Signale ermittelt.

Anwendungsbeispiele:

Beispiel A

5 Pyrenophora teres-Test (Gerste) / protektiv

Lösungsmittel: 25 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid

Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegeben Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidiensuspension von *Pyrenophora teres* besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

20 Die Pflanzen werden dann in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt.

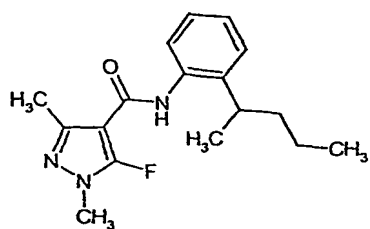
25 7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigen z.B. die Verbindungen 16 und 17 der Herstellungsbeispiele bei einer Aufwandmenge von 250 g/ha einen Wirkungsgrad von 95 % oder mehr.

Tabelle A

Pyrenophora teres-Test (Gerste) / protektiv

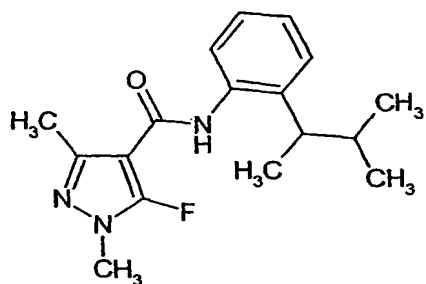
Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
------------------------------	---	----------------------



(16)

250

100



(17)

250

100

Beispiel B

Podospaera-Test (Apfel) / protektiv

- 5 Lösungsmittel: 24,5 Gewichtsteile Aceton
 24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid
Emulgator: 1 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension des Apfelmehltauerregers *Podospaera leucotricha* inokuliert. Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % aufgestellt.

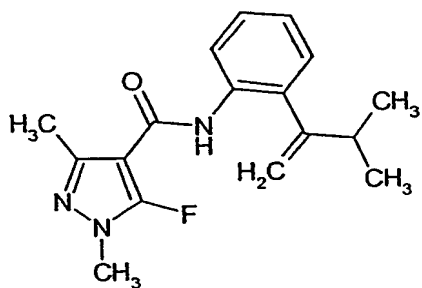
20 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

25 Bei diesem Test zeigen z.B. die Verbindungen 9, 16, 17 und 18 der Herstellungsbeispiele bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad von 90 % oder mehr.

Tabelle B

Podosphaera-Test (Apfel) / protektiv

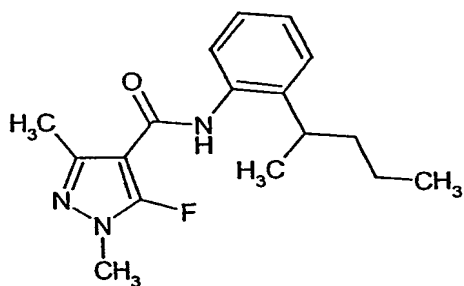
Wirkstoff Erfindungsgemäß	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
------------------------------	--------------------------------------	----------------------



(9)

100

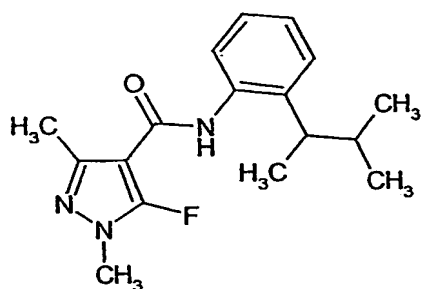
90



(16)

100

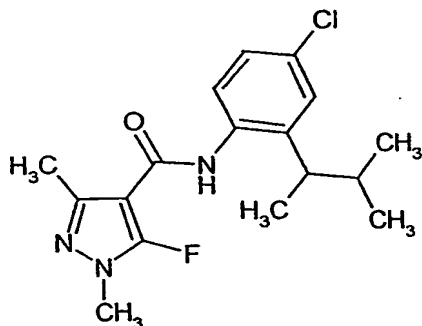
100



(17)

100

100



(18)

100

100

Beispiel C**Alternaria-Test (Tomate) / protektiv**

- 5 Lösungsmittel: 49 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Tomatenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Alternaria solani* inokuliert und stehen dann 24h bei 100 % rel. Feuchte und 20°C. Anschließend stehen die Pflanzen bei 96 % rel. Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 20°C.

20 7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

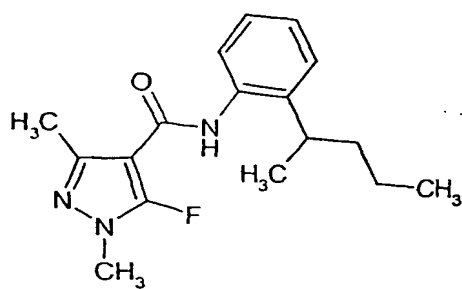
25 Bei diesem Test zeigen z.B. die Verbindungen 16, 17 und 20 der Herstellungsbeispiele bei einer Aufwandmenge von 750 g/ha einen Wirkungsgrad von 90 % oder mehr.

- 75 -

Tabelle C

Alternaria-Test (Tomate) / protektiv

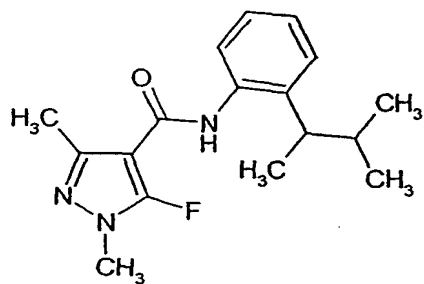
Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	Wirkungsgrad in %
-----------	---	----------------------



(16)

750

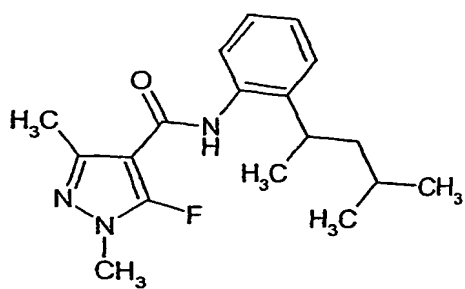
95



(17)

750

95



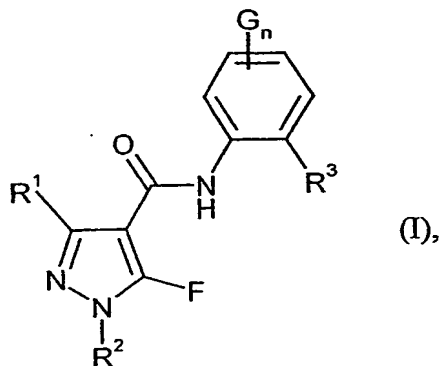
(20)

750

100

Patentansprüche

1. Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I)



in welcher

R¹ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 5 Halogenatomen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 5 Halogenatomen oder Aminocarbonyl-C₁-C₄-alkyl steht,

R² für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio-C₁-C₄-alkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy-C₁-C₄-alkyl mit 1 bis 5 Halogenatomen steht,

G für Halogen oder C₁-C₄-Alkyl steht,

G außerdem für C₅-C₆-Alkyl steht,

R³ für unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkyl oder für einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl

5 substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl oder C₂-C₂₀-Alkinyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann und

n für 0, 1 oder 2 steht.

10 2. Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

G für Halogen oder C₁-C₄-Alkyl steht,

und R¹, R², R³ und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

15

3. Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

20 R¹ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen oder Amino-carbonyl-C₁-C₄-alkyl steht,

25 R² für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₂-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Halogenalkylthio-C₁-C₄-alkyl mit 1 bis 5 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkoxy-C₁-C₄-alkyl mit 1 bis 5 Fluor-,
30 Chlor- und/oder Bromatomen steht,

G für Halogen oder C₁-C₄-Alkyl steht,

G außerdem für C₅-C₆-Alkyl steht,

5 R³ für unsubstituiertes C₂-C₁₂-Alkyl oder für einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₂-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₂-Alkenyl oder C₂-C₁₂-Alkynyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls
10 einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

n für 0, 1 oder 2 steht.

15

4. Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 3, in welcher

G für Halogen oder C₁-C₄-Alkyl steht,

20

und R¹, R², R³ und n die in Anspruch 3 angegebenen Bedeutungen haben.

5. Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

25 R¹ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl oder Trifluorethyl steht,

R² für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl oder Trifluorethyl steht,

30

G für Fluor, Chlor oder Methyl steht,

G außerdem für Ethyl oder t-Butyl steht,

G außerdem für 2,4-Dimethylbutyl steht,

5 R³ für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Cyclopropyl, Difluorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Ethenyl, Propenyl, 10 Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl, Octinyl, Noninyl oder Decinyl steht,

n für 0, 1 oder 2 steht.

15

6. Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 5, in welcher

G für Fluor, Chlor oder Methyl steht,

20

und R¹, R², R³ und n die in Anspruch 5 angegebenen Bedeutungen haben.

7. Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 in welcher

25

R¹ für Methyl steht und

R² für Methyl steht.

30

8. Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, in welcher

R^3 für unsubstituiertes C_2 - C_{20} -Alkyl (bevorzugt C_2 - C_{12} -Alkyl, besonders bevorzugt C_2 - C_6 -Alkyl) steht.

9. Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, in welcher

n für 0 steht.

10. Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, in welcher

R^1 für Methyl steht,

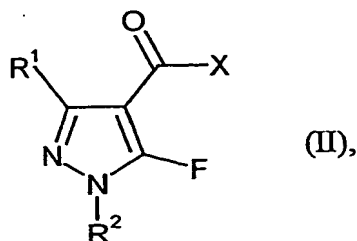
R^2 für Methyl steht,

R^3 für unsubstituiertes C_2 - C_{20} -Alkyl (bevorzugt C_2 - C_{12} -Alkyl, ganz besonders bevorzugt C_2 - C_6 -Alkyl) steht,

n für 0 steht.

11. Verfahren zum Herstellen der Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)

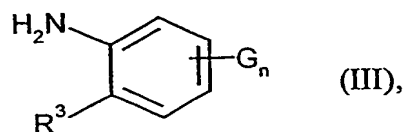


in welcher

R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

X für Halogen steht,

5 mit einem Anilinderivat der Formel (III)

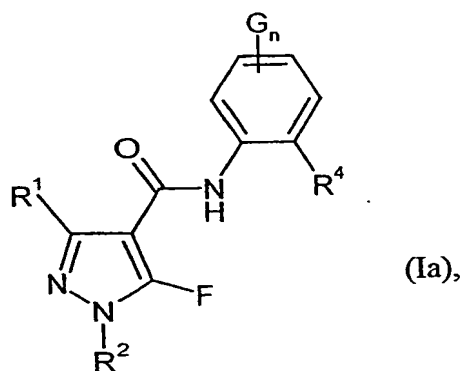


in welcher

10 G , R^3 und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder

15 b) Pyrazolylcarboxanilide der Formel (Ia)



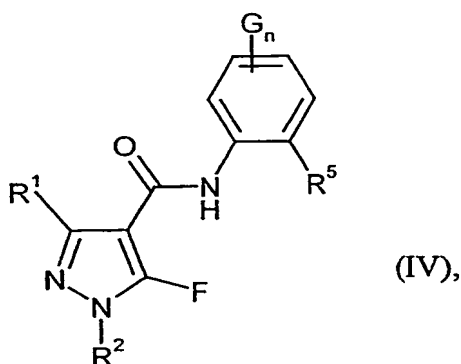
in welcher

20 R^1 , R^2 , G und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

R⁴ für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl oder C₂-C₂₀-Alkynyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators hydriert, oder

c) Hydroxyalkylpyrazolylcarboxanilide der Formel (IV)



in welcher

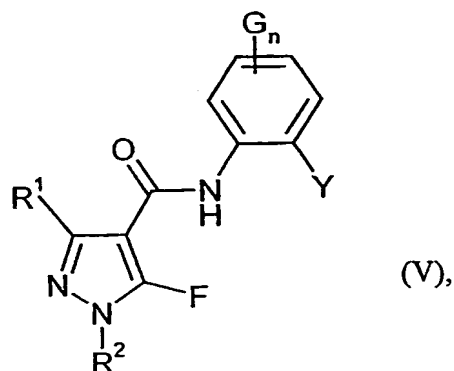
R¹, R², G und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

R⁵ für gegebenenfalls zusätzlich einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₂₀-Hydroxyalkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure dehydratisiert, oder

d) Halogenpyrazolylcarboxanilide der Formel (V)

- 83 -



in welcher

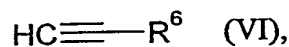
R^1 , R^2 , G und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

5

Y für Brom oder Iod steht,

mit einem Alkin der Formel (VI)

10

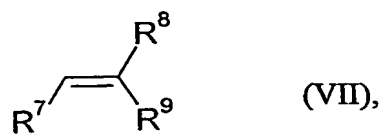


in welcher

R^6 für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_2 - C_{18} -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

15

oder einem Alken der Formel (VII)



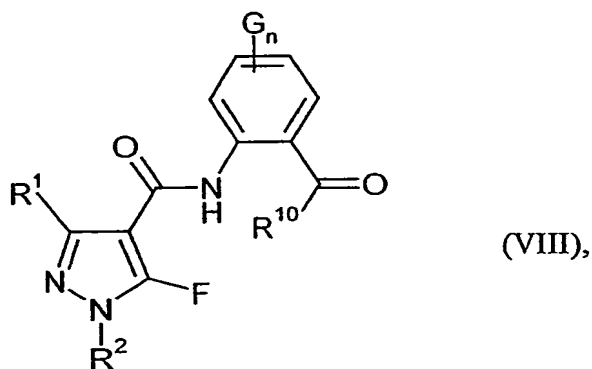
20

in welcher

R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes Alkyl stehen, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des offenkettigen Molekülteils die Zahl 20 nicht übersteigt,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren umgesetzt, oder

e) Ketone der Formel (VIII)

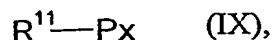


in welcher

R¹, R², G und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

R¹⁰ für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

mit einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (IX)



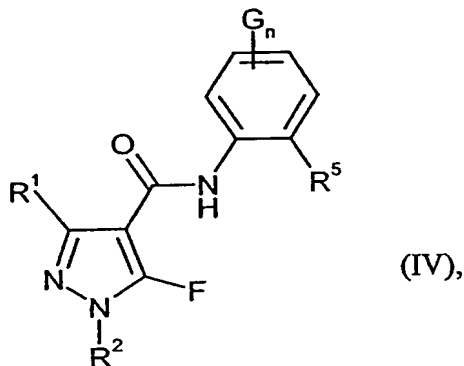
in welcher

R^{11} für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann und

P_x für eine Gruppierung $-P^+(C_6H_5)_3 Cl^-$, $-P^+(C_6H_5)_3 Br^-$, $-P^+(C_6H_5)_3 I^-$, $-P(=O)(OCH_3)_3$ oder $-P(=O)(OC_2H_5)_3$ steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umgesetzt.

12. Mittel zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Pyrazolylcarboxanilid der Formel (I) gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.
13. Verwendung von Pyrazolylcarboxaniliden der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen.
14. Verfahren zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum ausbringt.
15. Verfahren zum Herstellen von Mitteln zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Pyrazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

16. Hydroxyalkylpyrazolylcarboxanilide der Formel (IV)



in welcher

5

R^1 , R^2 , G und n die in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 angegebenen Bedeutungen haben und

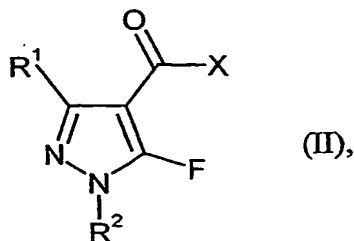
10

R^5 für gegebenenfalls zusätzlich einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_2 - C_{20} -Hydroxyalkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann.

17. Verfahren zum Herstellen von Hydroxyalkylpyrazolylcarboxaniliden der Formel (IV) gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man

15

f) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)



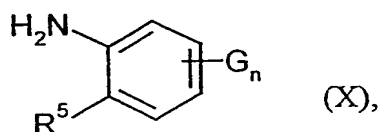
20

in welcher

R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

X für Halogen steht,

5 mit einem Hydroxyalkylanilinderivat der Formel (X)



in welcher

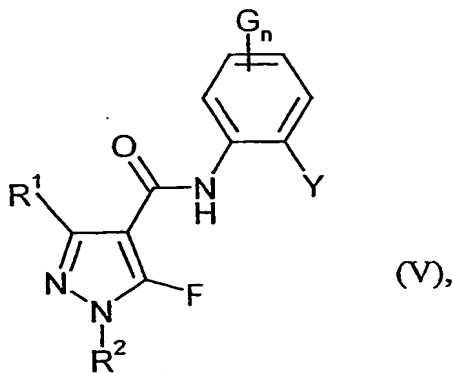
10 R³, G und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

R⁵ für gegebenenfalls zusätzlich einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₂₀-Hydroxyalkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

20

18. Halogenpyrazolylcarboxanilide der Formel (V)



in welcher

R¹, R², G und n die in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 angegebenen Bedeutungen haben und

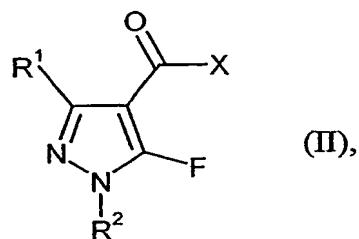
5

Y für Brom oder Iod steht.

19. Verfahren zum Herstellen von Halogenpyrazolylcarboxaniliden der Formel (V) gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man

10

g) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)



in welcher

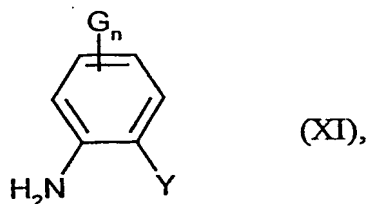
15

R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

X für Halogen steht,

20

mit einem Halogenanilin der Formel (XI)



in welcher

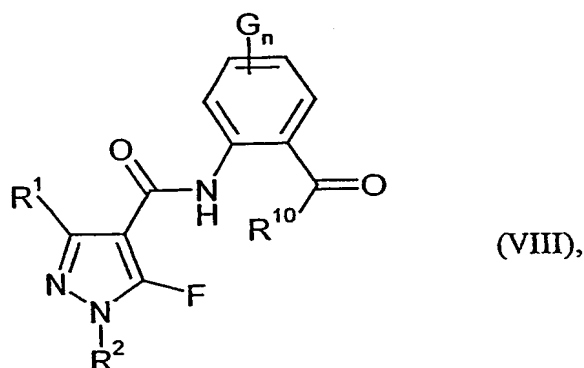
G und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

Y für Brom oder Iod steht,

5

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

20. Ketone der Formel (VIII)



10

in welcher

R¹, R², G und n die in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 angegebenen Bedeutungen haben und

15

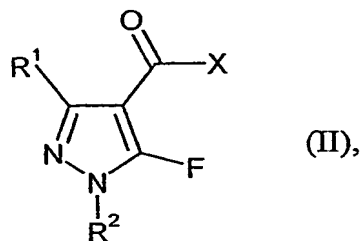
R¹⁰ für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

20

21. Verfahren zum Herstellen von Ketonen der Formel (VIII) gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man

h) Carbonsäure-Derivate der Formel (II)

- 90 -



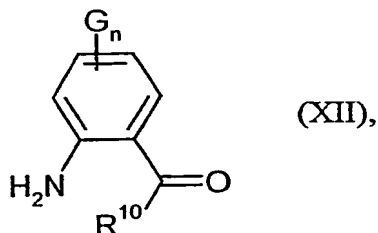
in welcher

R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

5

X für Halogen steht,

mit Ketoanilinen der Formel (XII)



10

in welcher

G und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

15

R¹⁰ für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

20

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. n. Application No
PCT/EP 02/07779

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D231/16 A01N43/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NISHIDA, SUMIO ET AL: "Preparation of 5-fluoro-pyrazole-4-carboxamides as agrochemical microbicides" retrieved from STN Database accession no. 109:231009 XP002218232 cited in the application abstract & JP 63 048269 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD., JAPAN) 29 February 1988 (1988-02-29) -/-	1,12-15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 October 2002

Date of mailing of the international search report

12/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Jong, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/07779

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NISHIDA, SUMIO ET AL: "Preparation of 3'-isopropoxy-2'-methylanilides as fungicides" retrieved from STN Database accession no. 109:124408 XPO02218233 abstract & JP 62 249975 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD., JAPAN) 30 October 1987 (1987-10-30) -----	1,12-15
A	EP 0 545 099 A (BASF AG) 9 June 1993 (1993-06-09) claim 1; table 10 -----	1,12-15
P,X	WO 02 08195 A (MAULER MACHNIK ASTRID ;DUNKEL RALF (DE); KUGLER MARTIN (DE); RIECK) 31 January 2002 (2002-01-31) page 13, line 8 -----	18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen

PCT/EP 02/07779

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D231/16 A01N43/56

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NISHIDA, SUMIO ET AL: "Preparation of 5-fluoro-pyrazole-4-carboxamides as agrochemical microbicides" retrieved from STN Database accession no. 109:231009 XP002218232 in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung & JP 63 048269 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD., JAPAN) 29. Februar 1988 (1988-02-29)</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1,12-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Oktober 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/11/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Jong, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07779

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 63048269	A	29-02-1988	NONE	
JP 62249975	A	30-10-1987	NONE	
EP 0545099	A	09-06-1993	AT 149487 T	15-03-1997
			AU 656243 B2	27-01-1995
			AU 2855492 A	27-05-1993
			CA 2081935 A1	23-05-1993
			CZ 9203448 A3	13-10-1993
			CZ 289478 B6	16-01-2002
			DE 59208113 D1	10-04-1997
			DK 545099 T3	24-03-1997
			EP 0545099 A2	09-06-1993
			ES 2098421 T3	01-05-1997
			GR 3023336 T3	29-08-1997
			HU 62861 A2	28-06-1993
			IL 103614 A	24-09-1998
			JP 3202079 B2	27-08-2001
			JP 5221994 A	31-08-1993
			JP 2001253802 A	18-09-2001
			JP 2001316210 A	13-11-2001
			KR 267518 B1	16-10-2000
			NZ 245194 A	27-02-1996
			PL 296677 A1	18-10-1993
			SK 344892 A3	08-03-1995
			US 5480897 A	02-01-1996
			US 5556988 A	17-09-1996
			US 5589493 A	31-12-1996
			US 5330995 A	19-07-1994
			ZA 9208977 A	19-05-1994
WO 0208195	A	31-01-2002	DE 10122097 A1	07-02-2002
			AU 7063001 A	05-02-2002
			WO 0208195 A1	31-01-2002

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interf les Aktenzeichen
PCT/EP 02/07779

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NISHIDA, SUMIO ET AL: "Preparation of 3'-isopropoxy-2'-methylanilides as fungicides" retrieved from STN Database accession no. 109:124408 XP002218233 Zusammenfassung & JP 62 249975 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD., JAPAN) 30. Oktober 1987 (1987-10-30)</p>	1,12-15
A	<p>EP 0 545 099 A (BASF AG) 9. Juni 1993 (1993-06-09) Anspruch 1; Tabelle 10</p>	1,12-15
P,X	<p>WO 02 08195 A (MAULER MACHNIK ASTRID ;DUNKEL RALF (DE); KUGLER MARTIN (DE); RIECK) 31. Januar 2002 (2002-01-31) Seite 13, Zeile 8</p>	18

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Info () ss Akdenzeichen

PCI/EP 02/07779

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 63048269	A	29-02-1988	KEINE	
JP 62249975	A	30-10-1987	KEINE	
EP 0545099	A	09-06-1993	AT- 149487 T	15-03-1997
			AU 656243 B2	27-01-1995
			AU 2855492 A	27-05-1993
			CA 2081935 A1	23-05-1993
			CZ 9203448 A3	13-10-1993
			CZ 289478 B6	16-01-2002
			DE 59208113 D1	10-04-1997
			DK 545099 T3	24-03-1997
			EP 0545099 A2	09-06-1993
			ES 2098421 T3	01-05-1997
			GR 3023336 T3	29-08-1997
			HU 62861 A2	28-06-1993
			IL 103614 A	24-09-1998
			JP 3202079 B2	27-08-2001
			JP 5221994 A	31-08-1993
			JP 2001253802 A	18-09-2001
			JP 2001316210 A	13-11-2001
			KR 267518 B1	16-10-2000
			NZ 245194 A	27-02-1996
			PL 296677 A1	18-10-1993
			SK 344892 A3	08-03-1995
			US 5480897 A	02-01-1996
			US 5556988 A	17-09-1996
			US 5589493 A	31-12-1996
			US 5330995 A	19-07-1994
			ZA 9208977 A	19-05-1994
WO 0208195	A	31-01-2002	DE 10122097 A1	07-02-2002
			AU 7063001 A	05-02-2002
			WO 0208195 A1	31-01-2002

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Juli 1992)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.